

09/026260

04.04.00

日 本 国 特 許 庁

PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

REC'D 26 MAY 2000

WIPO

PCT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日

Date of Application:

1999年 5月10日

出 願 番 号

Application Number:

平成11年特許願第128251号

出 願 人

Applicant (s):

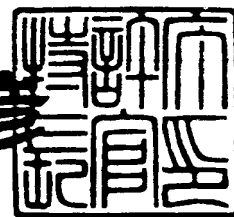
鐘淵化学工業株式会社

**PRIORITY  
DOCUMENT**SUBMITTED OR TRANSMITTED IN  
COMPLIANCE WITH RULE 17.1(a) OR (b)

2000年 5月12日

特許庁長官  
Commissioner,  
Patent Office

近 藤 隆 彦



出証番号 出証特2000-3035020

【書類名】 特許願

【整理番号】 OSK-4052

【提出日】 平成11年 5月10日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C08L 67/00  
C08L 69/00  
C08K 3/34

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 5 - 3 2 - B 5 0 4

    【氏名】 鈴木 紀之

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府摂津市鳥飼西 5 - 2 - 2 3 - B 3 0 6

    【氏名】 野間 智也

【特許出願人】

    【識別番号】 000000941

    【氏名又は名称】 鐘淵化学工業株式会社

    【代表者】 古田 武

【手数料の表示】

    【予納台帳番号】 005027

    【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

    【物件名】 明細書 1

    【物件名】 要約書 1

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 熱可塑性樹脂組成物

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径 [D] が 3 0 0 0 Å 以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が 2 0 % 以上である、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 2】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 5 0 0 0 Å 以下である、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 3】 膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 [D] の平均値が 5 0 0 0 Å 以下である、請求項 1 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 4】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、膨潤性層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積  $100 \mu\text{m}^2$  中で分散する粒子数で定義される [N] 値が 3 0 以上である、熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 5】 樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 1 0 ～ 3 0 0 である、請求項 1、2、3、または 4 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 6】 膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚が 2 0 0 0 Å 以下である、請求項 1、2、3、4、または 5 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【請求項 7】 膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚が 5 0 0 Å 以下である、請求項 1、2、3、4、5、または 6 に記載の熱可塑性樹脂組成物。

【発明の詳細な説明】

【0 0 0 1】

【発明の属する技術分野】

本発明は、熱可塑性ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0002】

## 【従来の技術】

熱可塑性ポリエステル樹脂は機械的特性、電気的特性、耐薬品性に優れ、更には良好な成形流動性を示すが、耐衝撃性や寸法安定性に劣る等の欠点を有している。

## 【0003】

一方、芳香族ポリカーボネート樹脂は耐熱性、耐衝撃性、及び靱性などに優れた熱可塑性樹脂として、機械、自動車、電気、及び電子などの分野における部品などに広く用いられている。しかし上記芳香族ポリカーボネート樹脂の成形流動性を確保するためには、通常、300℃付近の比較的高い加工温度・射出速度・射出圧力を必要とする。また、芳香族ポリカーボネート樹脂は各種の有機溶剤やガソリン等によって成形体表面に亀裂発生、変形、溶解するなど耐薬品性に問題がある他、長期間紫外線にさらされると成形体表面に亀裂発生、黄色変色する等、耐候性にも問題がある。

## 【0004】

そこで、それぞれの特長を活かし欠点を補完することを目的として、例えば、特公昭36-14035号公報、特公昭39-20434号公報、特開昭59-176345号公報、特公昭55-94350号公報、特開昭63-83158号公報等において、ポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂との樹脂組成物が開示されている。

## 【0005】

上記のようにポリエステル樹脂とポリカーボネート樹脂を組成物化した場合、確かに、ポリエステル樹脂の問題点である耐衝撃性や寸法安定性、ポリカーボネート樹脂の問題点である成形流動性や耐薬品性は改善される。しかし、曲げ弾性率等の機械的特性や耐熱性の改善効果は決して十分なものではなかった。これは、樹脂組成物中でポリカーボネート樹脂とポリエステル樹脂とが部分的に相溶・反応するために、ポリエステル樹脂の結晶化が阻害されて結晶化度が低下する為と言われている。この様な現象のため耐薬品性においても満足できる組成物を与えるものではなかった。

## 【0006】

機械的特性や耐熱性を改善する目的から、ポリエステル樹脂の結晶化を促進する試みがなされているが、有機カルボン酸塩系核剤（特公昭46-29977号公報、特開昭54-158452号公報等）ではポリカーボネート樹脂が分解発泡するという問題が発生し、シリカなどの無機核剤（特公昭46-38707号公報、特公昭47-27142号公報等）では効果が不充分であった。

## 【0007】

別の試みとしては、ガラス繊維、炭素繊維、チタン酸カリウムウィスカーなどの繊維状強化材を用いる方法が一般に行われている。しかしながら、繊維状強化材のうきにより成形品の表面性が損なわれたり、繊維状強化材の配向によって寸法精度が損なわれる等の問題があった。

## 【0008】

その他の方法としては、層状ケイ酸塩を熱可塑性樹脂中に微分散化して機械的特性や耐熱性を改善する試みがある。例えば、熱可塑性樹脂中に平均層厚が25～1000Åでアスペクト比が20～300である層状ケイ酸塩が分散されて成る樹脂組成物に関する発明（特開平9-124836号公報）に関し、具体的には、層状ケイ酸塩として膨潤性雲母を用い、水で膨潤化した膨潤性雲母またはキシレンで膨潤化したアルキルアンモニウム処理膨潤性雲母をポリプロピレン等と2軸押出して得られる樹脂組成物の技術が開示されている。しかしながら、上記技術では、微分散化する層状ケイ酸塩はあるものの部分的であり系全体に均一分散しないので、所望の物性を有する樹脂組成物を得ることができない。さらに、アルキルアンモニウム塩等で処理された膨潤性雲母を用いた場合、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂が劣化する事によって、物性低下や着色などの別の問題が発生する。従って、ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂に層状ケイ酸塩を微分散化して機械的特性や耐熱性に優れる樹脂組成物を得る技術は未だ提供されていないので現状である。

## 【0009】

【発明が解決しようとする課題】

従って、本発明の目的はこの様な従来の問題を改善する事にあり、樹脂の劣化

や発泡、成形品の表面性低下、寸法安定性低下等の問題を生じることなく、機械的特性および耐熱性が改善された、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂を含有する熱可塑性樹脂組成物を提供することにある。

#### 【0010】

##### 【課題を解決するための手段】

本発明者らは、上記目的を達成する為に鋭意検討した結果、無機物として、アルキルアンモニウム塩等の処理をしない、無処理の膨潤性層状ケイ酸塩を用い、元々薄板状の単位層が多数積層して凝集体を形成して存在している膨潤性層状ケイ酸塩の $\mu\text{m}$ レベルの粒子から層を分離劈開することにより、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂中で、従来技術では達し得ない非常に多数の極微小な $\text{\AA}$ レベルの薄板状粒子に細分化して個々独立に均一分散できることを見出し、本発明を完成させるに至った。

#### 【0011】

即ち、本発明の第1は、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径 $[D]$ が $3000\text{\AA}$ 以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が20%以上である、熱可塑性樹脂組成物に関する。

#### 【0012】

好ましい実施態様としては、前記記載の熱可塑性樹脂組成物において、膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が $5000\text{\AA}$ 以下である、熱可塑性樹脂組成物に関する。

#### 【0013】

本発明の第2は、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径 $[D]$ の平均値が $5000\text{\AA}$ 以下である、熱可塑性樹脂組成物に関する。

#### 【0014】

本発明の第3は、熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂および膨

潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、膨潤性層状ケイ酸塩の単位比率当たり、樹脂組成物の面積  $100\mu\text{m}^2$  中で分散する粒子数で定義される [N] 値が 30 以上である、熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0015】

好ましい実施態様としては、樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比（層長さ／層厚の比）が 10～300 である、前記いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0016】

更に好ましい実施態様としては、膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚が 2000 Å 以下である、前記いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0017】

更に好ましい実施態様としては、膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚が 500 Å 以下である、前記いずれか記載の熱可塑性樹脂組成物に関する。

## 【0018】

## 【発明の実施の形態】

本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂とは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分との反応により得られる従来公知の任意の熱可塑性ポリエステル樹脂である。

## 【0019】

前記主成分とするとは、酸成分又はジオール成分中に占めるそれぞれの割合が 80% 以上、さらには 90% 以上であることを意図し、上限は 100% である。

## 【0020】

上記の芳香族ジカルボン酸としては、例えば、テレフタル酸、イソフタル酸、オルトフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸、4,4'-ビフェニルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルエーテルジカルボン酸、4,4'-ジフェニルメタンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルスルホンジカルボン酸、4,4'-ジフェニルイソプロピリレンジカルボン酸等が挙げられ、これらの置換体（例

えば、メチルイソフタル酸等のアルキル基置換体など）や誘導体（テレフタル酸ジメチル、2, 6-ナフタレンジカルボン酸ジメチル等のようなアルキルエステル化合物など）も使用し得る。また、p-オキシ安息香酸及びp-ヒドロキシエトキシ安息香酸のようなオキシ酸及びこれらのエステル形成性誘導体も使用し得る。これらのモノマーの内の2種以上を混合して用いても良い。得られる熱可塑性樹脂組成物の特性を損なわない程度の少量であれば、これらの芳香族ジカルボン酸と共にアジピン酸、アゼライン酸、ドデカン二酸、セバシン酸等のような脂肪族ジカルボン酸を1種以上混合して使用し得る。

## 【0021】

上記酸成分の中では、得られる熱可塑性ポリエステル樹脂の機械的強度、耐熱性、取扱い性、入手の容易さの点から、テレフタル酸、2, 6-ナフタレンジカルボン酸、4, 4'-ビフェニルジカルボン酸、およびそれらのエステル形成性誘導体が好ましい。

## 【0022】

また、上記のジオール化合物としては、エチレングリコール、プロピレングリコール、ブチレングリコール、ヘキシレングリコール、ネオペンチルグリコール等のような脂肪族グリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノール等のような脂環式グリコール、1, 4-フェニレンジオキシジメタノールのような芳香族ジオールを使用し得る。また、ε-カプロラク톤のような環状エステルも使用し得る。これらの内の2種以上を混合して用いても良い。更に、ポリエステル樹脂の弾性率を著しく低下させない程度の少量であるならば、長鎖型のジオール化合物（例えば、ポリエチレングリコール、ポリテトラメチレングリコール）、及びビスフェノール類のアルキレンオキサイド付加重合体等（例えば、ビスフェノールAのエチレンオキサイド付加重合体等）などを組み合わせて使用しても良い。

## 【0023】

前記ジオール成分の中では、取り扱い性および得られるポリエステル樹脂の機械的強度、耐熱性、取扱い性、入手の容易さの点から、エチレングリコール、ブチレングリコール、1, 4-シクロヘキサンジメタノールが好ましい。

## 【0024】



本発明で用いられる熱可塑性ポリエステル樹脂の具体例としては、ポリエチレンテレフタレート、ポリプロピレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリヘキサメチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ネオペンチルテレフタレート、ポリエチレンイソフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレンナフタレート、ポリヘキサメチレンナフタレートなどが挙げられる。また、これらの樹脂の製造に使用される酸成分および／またはジオール成分を2種以上用いて製造した共重合ポリエステルが挙げられる。

## 【0025】

上記の熱可塑性ポリエステル樹脂は単独で、または組成あるいは成分の異なるもの及び／または固有粘度の異なるものを2種以上組み合わせて使用し得る。

## 【0026】

前記ポリエステル樹脂の中では、機械的強度、耐熱性、取扱い性、入手の容易さの点から、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリシクロヘキサン-1,4-ジメチルテレフタレート、ポリエチレンナフタレートが好ましい。

## 【0027】

熱可塑性ポリエステル樹脂の分子量は、フェノール／テトラクロロエタン（5／5重量比）混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0（dl/g）のものが好ましく、より好ましくは0.3～1.8（dl/g）であり、さらに好ましくは0.3～1.5（dl/g）であり、特に好ましくは0.3～1.2（dl/g）である。対数粘度が0.3（dl/g）未満である場合、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的特性が低く、また、2.0（dl/g）より大きい場合は熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

## 【0028】

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂は、特に限定されるものではなく、脂肪族、脂環族、芳香族ポリカーボネートのいずれも含むものであるが、中では芳香族ポリカーボネートが好ましい。芳香族ポリカーボネートは、多価フェノール類を含むことのある1種以上のビスフェノール類と、ビスアルキルカーボネー

ト、ビスアリールカーボネート、ホスゲン等の炭酸エステル類との反応により製造される。ビスフェノール類としては、具体的にはビス(4-ヒドロキシフェニル)メタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)エタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパンすなわちビスフェノールA、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ペンタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-3-メチルブタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)ヘキサン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-4-メチルペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロペンタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)メタン、ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)エタン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-エチルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-イソプロピルフェニル)プロパン、2, 2-ビス(4-ヒドロキシ-3-sec-ブチルフェニル)プロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)フェニルメタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルエタン、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)-1-フェニルプロパン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジフェニルメタン、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ジベンジルメタン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルエーテル、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4, 4'-ジヒドロキシベンゾフェノン、フェノールフタレイン等が挙げられる。この中で最も代表的なものは、ビスフェノールAである。

#### 【0029】

炭酸エステルの具体例については、ビスアルキルカーボネートとしてジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジ-n-プロピルカーボネート、ジイソプロピルカーボネート、ジ-n-ブチルカーボネート等が、ビスアリールカーボネートとしてジフェニルカーボネート、ビス(2, 4-ジクロロフェニル)カーボネート、ビス(2, 4, 6-トリクロロフェニル)カーボネート、ビス(2-ニト

ロフェニル)カーボネート、ビス(2-シアノフェニル)カーボネート、ビス(4-メチルフェニル)カーボネート、ビス(3-メチルフェニル)カーボネート、ジナフチルカーボネート等が挙げられる。この中で、入手容易性、反応容易性から、ジメチルカーボネート、ジエチルカーボネート、ジフェニルカーボネートが最も好ましく用いられる。

#### 【0030】

本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の具体例としては、2, 2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、2, 2-ビス(3, 5-ジメチル-4-ヒドロキシフェニル)プロパン型ポリカーボネート、1, 1-ビス(4-ヒドロキシフェニル)シクロヘキサン型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシフェニルエーテル型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド型ポリカーボネート、4, 4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン型ポリカーボネート、ビス(4-ヒドロキシフェニル)ケトン型ポリカーボネート、1, 4-ビス(4-ヒドロキシフェニルスルホニル)ベンゼン等が挙げられる。

#### 【0031】

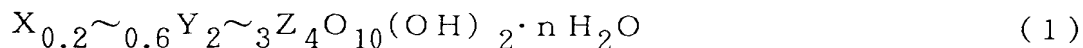
本発明で用いられるポリカーボネート樹脂の分子量には特に制限はないが、例えば、テトラヒドロフラン(THF)溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、40℃で測定した重量平均分子量Mwが、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000~80,000、好ましくは30,000~70,000である。Mwが15,000未満であると得られる組成物の成形品の機械的特性が低くなる傾向があり、また80,000より大きい場合は成形時の流動性等の加工性に問題が生じる傾向がある。

#### 【0032】

本発明で用いられる膨潤性層状ケイ酸塩とは、主として酸化ケイ素の四面体シートと、主として金属水酸化物の八面体シートから形成され、例えば、スメクタイト族粘土および膨潤性雲母などが挙げられる。

#### 【0033】

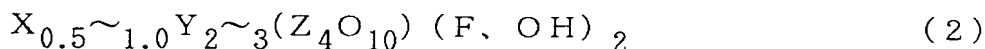
前記のスメクタイト族粘土は下記一般式(1)：



(ただし、XはK、Na、 $1/2$ Ca、及び $1/2$ Mgから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Mn、Ni、Zn、Li、Al、及びCrから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、及びAlから成る群より選ばれる1種以上である。尚、 $H_2O$ は層間イオンと結合している水分子を表すが、nは層間イオンおよび相対湿度に応じて著しく変動する)で表される、天然または合成されたものである。該スメクタイト族粘土の具体例としては、例えば、モンモリロナイト、バイデライト、ノントロナイト、サポナイト、鉄サポナイト、ヘクトライト、ソーコナイト、スチブンサイト及びベントナイト等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記スメクタイト族粘土の初期の凝集状態における底面間隔は約10～17Åであり、凝集状態でのスメクタイト族粘土の平均粒径はおおよそ1000Å～1000000Åである。

## 【0034】

また、前記の膨潤性雲母は下記一般式(2)：

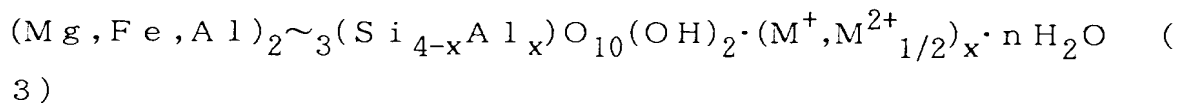


(ただし、XはLi、Na、K、Rb、Ca、Ba、及びSrから成る群より選ばれる1種以上であり、YはMg、Fe、Ni、Mn、Al、及びLiから成る群より選ばれる1種以上であり、ZはSi、Ge、Al、Fe、及びBから成る群より選ばれる1種以上である。)で表される、天然または合成されたものである。これらは、水、水と任意の割合で相溶する極性溶媒、及び水と該極性溶媒の混合溶媒中で膨潤する性質を有する物であり、例えば、リチウム型テニオライト、ナトリウム型テニオライト、リチウム型四ケイ素雲母、及びナトリウム型四ケイ素雲母等、またはこれらの置換体、誘導体、あるいはこれらの混合物が挙げられる。前記膨潤性雲母の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17Åであり、凝集状態での膨潤性雲母の平均粒径は約1000～1000000Åである。

## 【0035】

上記の膨潤性雲母の中にはバーミキュライト類と似通った構造を有するものも

あり、この様なバーミキュライト類相当品等も使用し得る。該バーミキュライト類相当品には三八面体型と二八面体型があり、下記一般式(3)：



(ただし、MはNa及びMg等のアルカリまたはアルカリ土類金属の交換性陽イオン、 $x = 0.6 \sim 0.9$ 、 $n = 3.5 \sim 5$ である)で表されるものが挙げられる。前記バーミキュライト相当品の初期の凝集状態における底面間隔はおおよそ10～17Åであり、凝集状態での平均粒径は約1000～5000000Åである。

#### 【0036】

膨潤性層状ケイ酸塩の結晶構造は、c軸方向に規則正しく積み重なった純粋度が高いものが望ましいが、結晶周期が乱れ、複数種の結晶構造が混じり合った、いわゆる混合層鉱物も使用され得る。

#### 【0037】

膨潤性層状ケイ酸塩は単独で用いても良く、2種以上組み合わせて使用しても良い。これらの内では、モンモリロナイト、ベントナイト、ヘクトライトおよび層間にナトリウムイオンを有する膨潤性雲母が、入手の容易さ、得られる熱可塑性樹脂組成物中での分散性および熱可塑性樹脂組成物の物性改善効果の点から好ましい。

#### 【0038】

本発明では、シラン系化合物や有機オニウム塩等の表面処理剤や膨潤剤等で膨潤性層状ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がない。

#### 【0039】

本発明の熱可塑性樹脂組成物において、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂から成る樹脂成分100重量部に対する膨潤性層状ケイ酸塩の配合量の下限值は、代表的には0.1重量部であり、好ましくは0.3重量部であり、より好ましくは0.5重量部であり、さらに好ましくは1.0重量部であり、特に好ましくは1.5重量部である。配合量の上限值は、代表的には45重量部

であり、好ましくは 4 0 重量部であり、より好ましくは 3 5 重量部であり、更に好ましくは 3 0 重量部であり、特に好ましくは 2 5 重量部となるように調製される。膨潤性層状ケイ酸塩の配合量の下限値が 0 . 1 重量部未満であると機械的特性、耐熱性、寸法安定性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が 4 5 重量部を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

## 【 0 0 4 0 】

また、膨潤性層状ケイ酸塩に由来する熱可塑性樹脂組成物の灰分率の下限値は、代表的には 0 . 1 重量%であり、好ましくは 0 . 3 重量%であり、より好ましくは 0 . 5 重量%であり、さらに好ましくは 1 . 0 重量%であり、特に好ましくは 1 . 5 重量%と成るように調製され、灰分率の上限値は、代表的には 3 0 重量%であり、好ましくは 2 8 重量%であり、より好ましくは 2 5 重量%であり、更に好ましくは 2 3 重量%であり、特に好ましくは 2 0 重量%と成るように調製される。灰分率の下限値が 0 . 1 重量%未満であると機械的特性、耐熱性、寸法安定性の改善効果が不十分となる場合があり、上限値が 3 0 重量%を超えると成形体の外観や成形時の流動性などが損なわれる傾向がある。

## 【 0 0 4 1 】

ここで、灰分率とは、約 6 2 0 ℃ で熱可塑性樹脂組成物を加熱灰化した時に残留する膨潤性ケイ酸塩成分の樹脂に対する重量比率をいい、例えば、J I S K 7 0 5 2 に準じて測定される。

## 【 0 0 4 2 】

本発明の熱可塑性樹脂組成物中で分散している膨潤性層状ケイ酸塩の構造・形状は、配合前の膨潤性層状ケイ酸塩が有していたような、単位層が多数積層・凝集して成る  $\mu\text{m}$  レベルの粗大粒子の構造・形状とは全く異なる。すなわち、元々積層・凝集していた膨潤性層状ケイ酸塩の単位層が劈開して互いに独立して細分化する。その結果、膨潤性層状ケイ酸塩は熱可塑性樹脂組成物中で非常に細かく互いに独立した薄板状で分散し、その数は、配合前の膨潤性層状ケイ酸塩に比べて著しく増大する。この様な薄板状の膨潤性層状ケイ酸塩の分散状態は以下に述べる等価面積円直径 [D]、分散粒子数 [N]、アスペクト比（層長さ／層厚の比率）、平均層厚、最大層厚で表現され得る。

## 【0043】

まず、等価面積円直径〔D〕を、顕微鏡などで得られる像内で様々な形状で分散している個々の膨潤性層状ケイ酸塩の該像上での面積と等しい面積を有する円の直径であると定義する。その場合、熱可塑性樹脂組成物中に分散した膨潤性層状ケイ酸塩のうち、等価面積円直径〔D〕が3000 Å以下である膨潤性層状ケイ酸塩の数の比率は20%以上であり、好ましくは35%以上であり、さらに好ましくは50%以上であり、特に好ましくは65%以上である。等価面積円直径〔D〕が3000 Å以下である比率が20%未満であると熱可塑性樹脂組成物の機械的特性や耐熱性の改良効果が充分でなくなる傾向がある。また、本発明の熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の等価面積円直径〔D〕の平均値は5000 Å以下であり、好ましくは4500 Å以下であり、さらに好ましくは4000 Å以下であり、特に好ましくは3500 Å以下である。等価面積円直径〔D〕の平均値が5000 Åより大きいと熱可塑性樹脂組成物の機械的特性や耐熱性の改良効果が十分でなくなり、また表面性も損なわれる場合がある。下限値は特にないが、おおよそ100 Å未満では効果はほとんど変わらなくなるので、100 Å未満にする必要はない。

## 【0044】

等価面積円直径〔D〕の測定は、顕微鏡などを用いて撮影した像上で、100個以上の膨潤性層状ケイ酸塩の層を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などを用いて画像化して計算機処理することによって定量化できる。

## 【0045】

また、分散粒子数〔N〕値を、熱可塑性樹脂組成物の面積 $100\mu\text{m}^2$ における、膨潤性層状ケイ酸塩の単位重量比率当たりの分散粒子数であると定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の〔N〕値は、30以上であり、好ましくは40以上であり、さらに好ましくは50以上であり、特に好ましくは60以上である。上限値は特にないが、〔N〕値が1000程度を越えると、それ以上効果は変わらなくなるので、1000より大きくする必要はない。〔N〕値は、例えば、次のようにして求められ得る。すなわち、熱可塑性樹脂組成物を約 $50\mu\text{m}\sim 100\mu\text{m}$ 厚の超薄切片に切り出し、該切片をTEM等で撮影した

像上で、面積が  $100 \mu\text{m}^2$  の任意の領域に存在する膨潤性層状ケイ酸塩の粒子数を、用いた膨潤性層状ケイ酸塩の重量比率で除することによって求められ得る。あるいは、TEM像上で、100個以上の粒子が存在する任意の領域（面積は測定しておく）を選んで該領域に存在する粒子数を、用いた膨潤性層状ケイ酸塩の重量比率で除し、面積  $100 \mu\text{m}^2$  に換算した値を [N] 値としてもよい。従って、[N] 値は熱可塑性樹脂組成物のTEM写真等を用いることにより定量化できる。

## 【0046】

また、平均アスペクト比を、樹脂中に分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層長さ／層厚の比の平均値であると定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均アスペクト比は10～300であり、好ましくは15～300であり。更に好ましくは20～300である。平均アスペクト比が10未満であると、得られる熱可塑性樹脂組成物の弾性率や寸法安定性への改善効果が十分に得られない場合がある。また、300より大きくても効果はそれ以上変わらないため、平均アスペクト比を300より大きくする必要はない。

## 【0047】

また、平均層厚を、薄板状で分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層厚みの平均値であると定義すると、熱可塑性樹脂組成物中の膨潤性層状ケイ酸塩の平均層厚の上限値は500 Å以下であり、好ましくは450 Å以下であり、より好ましくは400 Å以下である。平均層厚が500 Åより大きいと、得られる熱可塑性樹脂組成物の機械的特性、耐熱性、寸法安定性への改良効果が十分に得られない場合がある。平均層厚の下限値は特に限定されないが、10 Åより大きい。

## 【0048】

また、最大層厚を、熱可塑性樹脂組成物中に薄板状に分散した膨潤性層状ケイ酸塩の層厚みの最大値であると定義すると、膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚の上限値は、2000 Å以下であり、好ましくは1800 Å以下であり、より好ましくは1500 Å以下である。最大層厚が2000 Åより大きいと、得られる熱可塑性樹脂組成物の表面性が損なわれる場合がある。膨潤性層状ケイ酸塩の最大層厚の下限値は特に限定されないが、10 Åより大きい。



## 【0049】

層厚および層長さは、熱可塑性樹脂組成物を加熱溶融した後に、熱プレス成形あるいは延伸成形して得られるフィルム、および溶融樹脂を射出成形して得られる薄肉の成形品等を、顕微鏡等を用いて撮影される像から求めることができる。

## 【0050】

すなわち、いま仮に、上記の方法で調製したフィルムの、あるいは肉厚が約0.5～2mm程度の薄い平板状の射出成形した試験片を置いたと仮定する。上記のフィルムあるいは試験片の面方向に垂直な方向で約50 $\mu$ m～100 $\mu$ m厚の超薄切片を切り出し、該切片を透過型電子顕微鏡などを用い、約4～10万倍以上の高倍率で観察して求められ得る。測定は、上記の方法で得られた透過型電子顕微鏡の象上に置いて、100個以上の膨潤性層状ケイ酸塩を含む任意の領域を選択し、画像処理装置などで画像化し、計算機処理する事等により定量化できる。あるいは、定規などを用いて計測しても求めることもできる。

## 【0051】

本発明の熱可塑性樹脂組成物の製造方法は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂に膨潤性層状ケイ酸塩が予め薄板状に均一微分散されて成る膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂を製造した後、ポリカーボネート樹脂と溶融混練する方法、また逆に、ポリカーボネート樹脂に膨潤性層状ケイ酸塩が予め薄板状に均一微分散されて成る膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂を製造した後、熱可塑性ポリエステル樹脂と溶融混練する方法、更に、該膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂と該膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂を溶融混練する方法など、種々の方法によって製造することができる。

## 【0052】

従って、膨潤性層状ケイ酸塩は熱可塑性樹脂組成物を構成する樹脂相の何れか1相に分散していても良いし、また2相以上に分散していても良い。

## 【0053】

ここで、膨潤性層状ケイ酸塩が薄板状に均一微分散した膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂の製造方法は、例えば、(A)膨潤性層状ケイ酸塩と水を含

有する膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、(B)熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、(C)重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法が好ましい。

【0054】

上記の工程(A)に関し、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を調製する方法は特に限定されず、例えば、従来公知の湿式攪拌機を用いて行われる。該湿式攪拌機としては、攪拌翼が高速回転して攪拌する高速攪拌機、高剪断速度がかかっているローターとステーター間の間隙で試料を湿式粉碎する湿式ミル類、硬質媒体を利用した機械的湿式粉碎機類、ジェットノズルなどで試料を高速度で衝突させる湿式衝突粉碎機類などを挙げることができる。混合を効率よく行うためには、攪拌の回転数は500rpm以上、あるいは300(1/s)以上の剪断速度を加える。回転数の上限値は25000rpmであり、剪断速度の上限値は50000(1/s)である。上限値よりも大きい値で攪拌を行っても効果はそれ以上変わらない傾向があるため、上限値より大きい値で攪拌を行う必要はない。

【0055】

膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体には、必要に応じて水と任意の割合で相溶する極性溶媒が含有される。該極性溶媒としては、例えば、メタノール、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール、1,4-ブタンジオール等のグリコール類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ジエチルエーテル、テトラヒドロフラン等のエーテル類、ジメチルホルムアミド等のアミド化合物、その他の溶媒であるジメチルスルホキシドや2-ピロリドン等が挙げられる。これらの極性溶媒は単独で用いても良く2種類以上組み合わせて用いても良い。

【0056】

上記の方法で膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を調製する事によって膨潤性層状ケイ酸塩の初期の積層・凝集構造は消失し、層同士の間隔が拡大していわゆる膨潤状態に成る。本明細書において、膨潤性層状ケイ酸塩の初期の底面間隔とは、分散媒に添加する前の、単位層が互いに積層し凝集状態である粒子状の膨潤性層状ケイ酸塩の底面間隔である事を意図する。

## 【0057】

上記工程（B）として、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程を行い得る。

## 【0058】

ここで、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーとは、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意図する。

## 【0059】

重合性モノマーとは、ジカルボン酸化合物および／またはジカルボン酸のエステル形成性誘導体を主成分とする酸成分、及びジオール化合物および／またはジオール化合物のエステル形成性誘導体を主成分とするジオール成分ではあるが、すでに詳述しているのでここでは省略する。

## 【0060】

熱可塑性ポリエステル樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において膨潤性層状ケイ酸塩を含む膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体の均一分散性の点から、低重合度体の対数粘度は0.4 (dl/g) 未満であり、好ましくは0.35 (dl/g) 以下であり、より好ましくは0.30 (dl/g) 以下である。

## 【0061】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されない。その様な方法としては、例えば、ジオール化合物で芳香族ジカルボン酸をエステル化する方法、芳香族ジカルボン酸アルキルエステルとジオール化合物をエステル交換する方法など、通常一般に行われる方法が挙げられる。このように、芳香族ジカルボン酸またはそのエステル形成性誘導体と、ジオール化合物またはそのエステル形成性誘導体とを縮合反応させて得る方法の他、熱可塑性ポリエステル樹脂の一部あるいは全部をジオール化合物で解重合して得る方法も挙げられる。すなわち、例えば、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂とジオール化合物の混合物を加熱し、150℃付近から熱可塑性ポリエステル樹脂の融点付近の温度範囲で解重合する方法

、あるいは、原料となる熱可塑性ポリエステル樹脂を予め熱可塑性ポリエステル樹脂の融点以上で溶融状態とし、そこへジオール化合物を添加・攪拌しながら解重合する方法などが挙げられる。この場合、複数のジオール化合物を共重合して共重合ポリエステル樹脂にする場合は、前記熱可塑性ポリエステル樹脂を構成するジオール成分とは異なる構造のジオール化合物を添加して解重合に用いることができる。熱可塑性ポリエステルの解重合に用いられるジオール化合物としては、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーとして用いられる種々のジオール化合物と同種のものの1種または2種以上が用いられる。ポリエステル低重合度体を得る反応に必要な触媒はエステル交換触媒であり、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩およびアルコラート等の1種または2種以上を使用することが出来る。熱可塑性ポリエステルの解重合によって得る方法においては、反応に必要な触媒は通常は出発原料である熱可塑性ポリエステル樹脂に既に含有されているが、必要に応じて、前記のエステル交換触媒を新たに添加して使用することが出来る。

#### 【0062】

膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体と熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーとの混合方法は特に限定されない。その様な方法としては、例えば、熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーを溶融状態及び／又は溶液とし、次いで液体添加装置などを用いて膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を添加・混合・脱気する方法などが挙げられる。

#### 【0063】

混合する時期は特に限定されず任意の段階で混合し得る。例えば、熱可塑性ポリエステルの重合性モノマーの貯蔵・調製時（モノマー調製槽内等）、上記重合性モノマーのエステル交換反応時（エステル交換槽内）、エステル交換物を縮合重合して高分子量化する時（重合槽内等）等に添加混合することができる。混合の速度は、例えば、溶融状態または溶液にした熱可塑性ポリエステルの重合性プレポリマーと膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を一括混合する方法や、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を連続的または逐次的に添加する方法が挙げられる。その様に添加する場合、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体の添加速度は特に限定

されないが、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマー 100 重量部に対して、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を 0.01~10.0 重量部/分、好ましくは 0.03~8.0 重量部/分、より好ましくは 0.05~6.0 重量部/分で連続的にまたは逐次的に添加する。混合時の系の温度は特に限定されないが、例えば、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーが熔融状態であれば融点以上であり、好ましくは 80℃~280℃であり、より好ましくは 80℃~250℃であり、更に好ましくは 80℃~200℃である。上記の温度範囲であれば混合温度を一定にする必要はない。従って、温度変動幅は特に限定されないが、好ましくは 100℃以下であり、より好ましくは 80℃以下であり、更に好ましくは 50℃以下である。

## 【0064】

以上、種々の方法で混合がなされ得るが、混合時、熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーは熔融状態である方が生産性、系の取扱い性、無溶媒なので安全・環境・衛生面の点で好ましく、また、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を連続的・逐次的に添加する方法の方が膨潤性層状ケイ酸塩の分散性、得られる樹脂組成物の物性改良の点で好ましい。

## 【0065】

上記工程 (C) として、前記熱可塑性ポリエステル樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。高分子量化する方法は特に限定されず、通常一般に行われる熱可塑性ポリエステル樹脂の重合方法によってなし得る。そのような方法としては、例えば、熔融重縮合法あるいは固相重合法が挙げられる。

## 【0066】

樹脂成分に他のジオール成分を共重合する場合は、熔融重縮合反応の任意の時期に所望のジオール化合物を添加・混合した後、熔融重縮合反応あるいは固相重合を続けて行う事により得られる。反応に必要な触媒は、必要に応じて、金属酸化物、炭酸塩、酢酸塩、及びアルコール等の 1 種または 2 種以上を添加して使用する。

## 【0067】

高分子量化後の分子量は、フェノール/テトラクロロエタン (5/5 重量比)

混合溶媒を用いて、25℃で測定した対数粘度が0.3～2.0 (dl/g) であり、好ましくは0.30～1.8 (dl/g) であり、より好ましくは0.30～1.5 (dl/g) であり、更に好ましくは0.30～1.2 (dl/g) なるように調整される。対数粘度が0.3 (dl/g) 未満であると機械的特性が低く、また2.0 (dl/g) より大きいと熔融粘度が高い為に成形流動性が低下する傾向がある。

## 【0068】

また、膨潤性層状ケイ酸塩が薄板状に均一微分散した膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂の製造方法は、例えば、上記(A)膨潤性層状ケイ酸塩と水を含む膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を調製する工程、に続いて(E)ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーと前記膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合する工程、(F)ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを重合する工程、を包含する方法によって製造する事が好ましい。

## 【0069】

工程(A)は上記と同一なのでここでは省略する。

## 【0070】

上記工程(E)として、上記の膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体およびポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーとを混合する工程を行う。ここで、ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーとは、重合性モノマーおよび低重合度体から選ばれる1種以上を意味する。

## 【0071】

ポリカーボネート樹脂の重合性モノマーとは、ビスフェノール類、及び炭酸エステル類ではあるが、すでに詳述しているのでここでは省略する。

## 【0072】

また、ポリカーボネート樹脂の低重合度体とは、上記重合性モノマーの反応により得られる縮合物であり、かつ、熔融状態において膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体が十分に均一分散できる程度の熔融粘度となる分子量を有するものを意味する。

## 【0073】

上記の低重合度体を得る方法としては特に限定されず、界面重合法、ピリジン法、エステル交換法いずれをも採用できるが、中では、エステル交換法による低重合体が好ましい。また、低重合体はポリカーボネート樹脂を解重合することによっても得られる。

## 【0074】

膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体と重合性プレポリマーとの混合の方法は、上記工程(B)と同一なのでここでは省略する。

## 【0075】

上記工程(F)として、ポリカーボネート樹脂の重合性プレポリマーを高分子量化する工程を行い得る。重合方法は特に限定されず、通常一般に行われるポリカーボネート樹脂の重合方法によってなし得るが、操作性等から、エステル交換法が好ましく採用される。

エステル交換法では、炭酸ジエステル化合物を含む混合物に、ビスフェノール化合物を加えて、十分に攪拌しながら系を約280から300℃付近にまで加熱して、熔融状態でエステル交換反応させる。エステル交換法に必要な触媒としては、アルカリ金属またはアルカリ土類金属の単体・酸化物、水酸化物、アミド化合物、アルコラート、フェノラートの他、 $Sb_2O_3$ 、 $ZnO$ 、 $PbO$ 、有機チタン化合物、第4級アンモニウム塩等の1種または2種以上を添加して使用し得る。

## 【0076】

高分子量化後の分子量は、テトラヒドロフラン(THF)溶媒によるゲルパーミエーションクロマトグラフィ(GPC)において、40℃で測定した重量平均分子量 $M_w$ が、単分子量分散ポリスチレン換算で、15,000~80,000、好ましくは30,000~70,000である。

## 【0077】

熔融混練する方法としては、通常一般に用いられる公知の熔融混練機で行い得る。その様な熔融混練機としては、例えば、1軸押出機、2軸押出機、バンバリミキサー、ロール等、系に高い剪断力を与え得る混練機を意図する。特にニーディングディスク部を有する噛み合い型2軸押出機が好ましい。

## 【0078】

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、ポリブタジエン、ブタジエン-スチレン共重合体、アクリルゴム、アイオノマー、エチレン-プロピレン共重合体、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体、天然ゴム、塩素化ブチルゴム、 $\alpha$ -オレフィンの単独重合体、2種以上の $\alpha$ -オレフィンの共重合体（ランダム、ブロック、グラフトなど、いずれの共重合体も含み、これらの混合物であっても良い）、またはオレフィン系エラストマーなどの耐衝撃性改良剤を添加することができる。これらは無水マレイン酸等の酸化合物、またはグリシジルメタクリレート等のエポキシ化合物で変性されていても良い。

## 【0079】

また、機械的特性、耐熱性、寸法安定性などの特性を損なわない範囲で、他の任意の熱可塑性樹脂あるいは熱硬化性樹脂、例えば、不飽和ポリエステル樹脂、ポリエステルカーボネート樹脂、液晶ポリエステル樹脂、ポリオレフィン樹脂、ポリアミド樹脂、ゴム質重合体強化スチレン系樹脂、ポリフェニレンスルフィド樹脂、ポリフェニレンエーテル樹脂、ポリアセタール樹脂、ポリサルフォン樹脂、及びポリアリレート樹脂等を単独または2種以上組み合わせて使用し得る。

## 【0080】

更に、目的に応じて、顔料や染料、熱安定剤、酸化防止剤、紫外線吸収剤、光安定剤、滑剤、可塑剤、難燃剤、及び帯電防止剤等の添加剤を添加することができる。本発明で得られる熱可塑性樹脂組成物は、射出成形や熱プレス成形で成形しても良く、ブロー成形にも使用できる。得られる成形品は外観に優れ、機械的特性や耐熱変形性等に優れる為、例えば、自動車部品、家庭用電気製品部品、家庭日用品、包装資材、その他一般工業用資材に好適に用いられる。

## 【0081】

## 【実施例】

以下実施例により本発明を更に詳細に説明するが、本発明はこれらの例によってなんら限定されるものではない。

## 【0082】

実施例、及び比較例で使用する主要原料を以下にまとめて示す。尚、特に断ら



ない場合は、原料の精製は行っていない。

(原料)

- ・ビスヒドロキシエチルテレフタレート：日曹丸善ケミカル（株）のNISSO-BHETを用いた（以降、BHETと称す）。
- ・炭酸ジメチル：和光純薬（株）の炭酸ジメチルを用いた（以降、DMCと称す）。
- ・ビスフェノールA：三井化学（株）のビスフェノールAを用いた（以降、BPAと称す）。
- ・ポリエチレンテレフタレート（PET樹脂）：鐘紡（株）のPBK2、対数粘度（ $\eta_{inh}$ ）＝0.63（dl/g）を用いた（以降、PBK2と称す）。
- ・ポリカーボネート樹脂（PC樹脂）：出光石化（株）のタフロンA2200を用いた（以降、A2200と称す）。
- ・膨潤性層状ケイ酸塩：クニミネ工業（株）のクニピアF（モンモリロナイト、底面間隔＝13 Å、以降、クニピアFと称す）、コープケミカル（株）のME100（膨潤性雲母、底面間隔＝12 Å、以降、ME100と称す）、豊順洋行（株）のベンゲルHVP（ベントナイト、底面間隔＝13 Å、以降、ベンゲルHVPと称す）を用いた。
- ・エチレングリコール：日本触媒（株）のモノエチレングリコールを用いた（以降、EGと称す）。
- ・ガラス繊維：日本電気硝子（株）のT-195Hを用いた（以降、T195Hと称す）。

また、実施例および比較例における評価方法を以下にまとめて示す。

(分散状態の測定)

厚み50～100 μmの超薄切片を用いた。透過型電子顕微鏡（日本電子JEM-1200EX）を用い、加速電圧80 kVで倍率4万～100万倍で膨潤性層状ケイ酸塩の分散状態を観察撮影した。TEM写真において、100個以上の分散粒子が存在する任意の領域を選択し、層厚、層長、粒子数（[N]値）、等価面積円直径[D]を、目盛り付きの定規を用いた手計測またはインタークエスト社の画像解析装置PIASIIIを用いて処理する事により測定した。

平均アスペクト比は個々の膨潤性層状ケイ酸塩の層長と層厚の比の数平均値とした。

〔N〕値の測定は以下のようにして行った。まず、TEM像上で、選択した領域に存在する膨潤性層状ケイ酸塩の粒子数を求める。これとは別に、膨潤性層状ケイ酸塩に由来する樹脂組成物の灰分率を測定する。上記粒子数を灰分率で除し、面積  $100 \mu\text{m}^2$  に換算した値を〔N〕値とした。

#### 【0083】

平均層厚は個々の膨潤性層状ケイ酸塩の層厚の数平均値、最大層厚は個々の膨潤性層状ケイ酸塩の層厚の中で最大の値とした。

#### 【0084】

分散粒子が大きく、TEMでの観察が不適當である場合は、光学顕微鏡（オリンパス光学（株）製の光学顕微鏡BH-2）を用いて上記と同様の方法で〔N〕値を求めた。ただし、必要に応じて、サンプルはLINKAM製のホットステージTHM600を用いて250～290℃で溶融させ、溶融状態のままで分散粒子の状態を測定した。

#### 【0085】

板状に分散しない分散粒子のアスペクト比は、長径／短径の値とした。ここで、長径とは、顕微鏡像等において、対象となる粒子の外接する長方形のうち面積が最小となる長方形を仮定すれば、その長方形の長辺を意図する。また、短径とは、上記最小となる長方形の短辺を意図する。

#### 【0086】

また、等価面積円直径〔D〕はインタークエスト社の画像解析装置PIASII Iを用いて処理する事により測定した。

#### （耐熱性）

耐熱性は荷重たわみ温度で評価した。

#### 【0087】

十分に乾燥（140℃、5時間）した本発明の熱可塑性樹脂組成物を、型締圧75tの射出成形機（東芝機械（株）、IS-75E）を用い、樹脂温度250～290℃、ゲージ圧約10MPa、射出速度約50%の条件で射出成形して、

寸法約  $10 \times 100 \times 6$  mm の試験片を作製した。得られた試験片の荷重たわみ温度を、ASTMD-648 に従って測定した。荷重たわみ温度は高いほど好ましい。

(機械的特性)

機械的特性は曲げ強度および曲げ弾性率で評価した。荷重たわみ温度の場合と同様にして作製した試験片の曲げ強度および曲げ弾性率を、ASTMD-790 に従って測定した。曲げ強度および曲げ弾性率は値が大きいほど好ましい。

(寸法安定性)

寸法安定性は平板状試験片の反りで評価した。

【0088】

十分に乾燥 ( $140^{\circ}\text{C}$ 、5 時間) した本発明の熱可塑性樹脂組成物を、型締圧 75 t の射出成形機 (東芝機械 (株)、IS-75E) を用い、金型温度  $50^{\circ}\text{C}$ 、樹脂温度  $250 \sim 290^{\circ}\text{C}$ 、ゲージ圧約 10 MPa、射出速度約 50 % の条件で射出成形して、寸法約  $120 \times 120 \times 1$  mm の平板状試験片を作製した。平面上に上記の平板状試験片を置き、試験片の 4 隅の内の 1 カ所を押さえ、残り 3 隅の内、平面からの距離が最も大きい値をノギス等を用いて測定した。4 隅それぞれを押さえ、得られた反り値の平均値を求めた。反りは値が小さいほど好ましい。

(表面性)

表面性は、中心性平均粗さで評価した。

【0089】

上記のダンベル状試験片を用い、東京精密 (株) 製の表面粗さ計 surfcom 1500A を用いて、中心線粗さを測定した。値は小さいほど表面が平滑であることを示し好ましい。

(灰分率)

膨潤性層状ケイ酸塩に由来する、熱可塑性樹脂組成物の灰分率は、JISK 7052 に準じて測定した。

(製造例 1)

イオン交換水 2300 g と 220 g のベンゲル HVP を湿式ミル (日本精機 (

株))を用いて5000rpm、20分間攪拌して混合することによって、ベンゲルHVPが約9wt%含有された膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

## 【0090】

反応器に1600gのBHETを投入し、乾燥窒素気流下、140℃で攪拌しながら溶融させた。次いで系を130～180℃に保ち、150～200rpmで攪拌しながら膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加する事によって、BHETと膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約1700g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

## 【0091】

膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体添加終了後、系の温度を徐々に上げた。系内の温度が約220～240℃になり、添加した膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体中の水の約70～80%が系外に流出したことを確認した後、3.0gのヒンダードフェノール系安定剤(旭電化(株)アデカスタブAO60、以降AO60と称す)および0.3gの三酸化アンチモン(Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)を投入し、系を更に280℃に昇温した。昇温後、系を減圧(0.5～5.0torr)して溶融重縮合を行う事によって膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Aを得た。原料の使用量を表1に示す(製造例2～7も同様)。

## (製造例2)

BHETの量を1200gとし、AO60の量を2.3gとし、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を0.23gとした以外は製造例1と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Bを得た。

## (製造例3)

BHETの量を800gとし、AO60の量を1.5gとし、Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub>の量を0.15gとした以外は製造例1と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂Cを得た。

## (製造例4)

1700gのイオン交換水と600gのエチレングリコールの混合溶媒と220gのベンゲルHVPとを、湿式ミルを用いて、5000rpm、30分攪拌・混合することによって、膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

## 【0092】

上記の膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を約 2100 g/時間で添加した以外は、製造例 2 と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 D を得た。  
(製造例 5)

3400 g のイオン交換水と 220 g のクニピア F とを、日本精機 (株) の高速攪拌機ホモジナイザーを用いて、5000 rpm、30 分攪拌・混合する事によって、クニピア F が約 6.5 wt % 含有された膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

## 【0093】

上記の膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を約 2000 g/時間で添加した以外は、製造例 2 と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 E を得た。  
(製造例 6)

ベンゲル HVP の代わりに、220 g の ME100 を用いた以外は、製造例 2 と同様にして、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 F を得た。

(製造例 7)

実施例 1 と同様の方法で膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を得た。

## 【0094】

1890 g の BPA と 1680 g の DMC、16 g のジブチルスズオキシドをオートクレーブに投入し、温度 160℃、圧力 7 kg/cm<sup>2</sup>、乾燥窒素ガスでバブリングして反応させることによって、DPA のビスメチル炭酸エステルを調製した。次いで、系を 180 rpm で激しく攪拌しながら、上記の膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を徐々に添加する事によって、BPA のビスメチル炭酸エステルと膨潤性層状ケイ酸塩-水分散体を混合した。添加速度は約 1400 g/時間である。蒸発する水は系外に流出させた。

## 【0095】

次いで、反応温度 230℃～240℃、1 torr 以下で熔融重縮合させる事によって、膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂 G を得た。

## 【0096】

【表 1】

製造例		1	2	3	4	5	6	7
イオン交換水	g	2300	2300	2300	1700	3400	2300	2300
エチレングリコール	g				600			
ベンゲルHVP	g	220	220	220	220			220
クニピアF	g					220		
ME100	g						220	
BHET(*1)	g	1600	1200	800	1200	1200	1200	
DMC(*2)	g							1680
BPA(*3)	g							1890
灰分率	wt%	15.21	19.23	26.37	19.16	19.08	19.28	9.56

(\*1)BHET:ビスヒドロキシエチルテレフタレート

(\*2)DMC :ジメチルカーボネート

(\*3)BPA :ビスフェノールA

#### (実施例 1)

2 軸押出機 (日本製鋼 (株)、LABOTEX 30) を用い、製造例 1 で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂 1350 g、1720 g の A2200、5.0 g のリン系安定剤 (旭電化 (株) アデカスタブ HP10、以降 HP10 と称す) および 5.0 g の AO60 をドライブレンドし、設定温度 260~280℃、回転数 100 rpm の条件で熔融混練することによって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。結果を表 2 に示す (実施例 2~7 も同様)。

#### (実施例 2)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 2 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

#### (実施例 3)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 3 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

#### (実施例 4)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 4 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

#### (実施例 5)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 5 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 6)

膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂として製造例 6 で得られたものを用いた以外は、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

(実施例 7)

製造例 7 で得られた膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂 2 2 0 0 g、8 5 0 g の P B K 2、5.0 g の H P 1 0 および 5.0 g の A O 6 0 をドライブレンドし、実施例 1 と同様の方法によって熱可塑性樹脂組成物を得、評価した。

【 0 0 9 7 】

【表 2】

実施例			1	2	3	4	5	6	7
膨潤性層状 ケイ酸塩含有 ポリエステル 樹脂	A(*1)	g	1350						
	B(*2)	g		1100					
	C(*3)	g			810				
	D(*4)	g				1100			
	E(*5)	g					1100		
	F(*6)	g						1100	
膨潤性層状ケイ酸塩含有ポリ カーボネート樹脂G(*7)		g							2200
PET樹脂		g							850
PC樹脂		g	1720	2080	2380	2080	2080	2080	
HP10		g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
AO60		g	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0	5.0
灰分率		wt%	6.68	6.65	6.71	6.62	6.61	6.71	6.82
[D] ≤ 3000 Å の比率		%	91	90	81	92	88	90	86
[D] の平均値		Å	1080	1120	1440	1050	850	1080	1110
分散粒子数[N]		個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	135	124	210	137	198	130	140
平均アスペクト比			146	127	103	142	97	145	145
平均層厚		Å	74	94	60	76	65	75	76
最大層厚		Å	300	380	250	310	290	300	310
曲げ強度		MPa	139	132	131	116	135	135	129
曲げ弾性率		MPa	5160	4980	4670	4390	5060	5020	4860
荷重たわみ温度		℃	147	151	156	144	152	151	152
反り		mm	<0.1	<0.1	<0.1	0.3	<0.1	<0.1	<0.1
中心線平均粗さ		nm	20	20	20	52	22	32	22

(\*1): 製造例1の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*2): 製造例2の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*3): 製造例3の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*4): 製造例4の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*5): 製造例5の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*6): 製造例6の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリエステル樹脂

(\*7): 製造例7の方法で得られた膨潤性ケイ酸塩含有ポリカーボネート樹脂

#### (比較例 1)

900 g の PBK 2、2100 g の A 2200、6.0 g の HP 10 および 6.0 g の AO 60 をドライブレンドし、実施例 1 と同様の方法で溶融混練し、評価した。評価結果を表 3 に示す（比較例 2 ～ 5 も同様）。

#### (比較例 2)

900 g の PBK 2、2100 g の A 2200、220 g の クニピア F、6.



0 g の HP 10 および 6.0 g の AO 60 をドライブレンドし、実施例 1 と同様の方法で熔融混練し、評価した。クニピア F を直接混練しただけでは、 $\mu$  m レベルの粗大なクニピア F 粒子が分散しているにすぎず、機械的特性や耐熱性が全く改善されていない事が判った。

(比較例 3)

イオン交換水 660 g と 220 g のクニピア F とを超音波をかけて混合し、クニピア F をイオン交換水で膨潤させた。

【0098】

900 g の PBK 2、2100 g の A2200、6.0 g の HP 10、6.0 g の AO 60 および上記のイオン交換水で膨潤させたクニピア F を 2 軸押出機（日本製鋼（株）の TEX 44）を用い、250～280℃、回転数 350 r p m で熔融混練した。揮発する水分はベント口から減圧除去した。

(比較例 4)

900 g の PBK 2、2100 g の A2200、6.0 g の HP 10、6.0 g の AO 60 およびカルボン酸塩系結晶化核剤（モンタン酸ナトリウム）3.0 g を実施例 1 と同様に熔融混練したが、発泡したため評価ができなかった。

(比較例 5)

900 g の PBK 2、2100 g の A2200、420 g のガラス繊維（T195H）、6.0 g の HP 10 および 6.0 g の AO 60 をドライブレンドし、実施例 1 と同様の方法で熔融混練した。ガラス繊維によって機械的特性や耐熱性が改善されるものの、寸法精度や表面外観が著しく損なわれた。

【0099】

【表 3】

比較例		1	2	3	4	5
PET樹脂	g	900	900	900	900	900
PC樹脂	g	2100	2100	2100	2100	2100
イオン交換水				660		
クニピアF			220	220		
モンタン酸ナトリウム					3.0	
ガラス繊維						420
HP10	g	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
AO60	g	6.0	6.0	6.0	6.0	6.0
灰分率	wt%	0.00	6.72	6.57	0.00	12.30
[D] ≤ 3000 Å の比率	%		0	0	発泡した 為、樹脂 組成物 は得られ なかつ た。	未測定
[D] の平均値	Å		26500	12400		
分散粒子数[N]	個 / wt% · 100 μ <sup>2</sup>	未測定	1	12		
平均アスペクト比 (*1)			1.5	2.8		
平均層厚 (*2)	Å		32000	5900		
最大層厚 (*3)	Å		90万	10700		
曲げ強度	MPa	97	102	100		135
曲げ弾性率	MPa	2450	2490	2460		5060
荷重たわみ温度	°C	108	110	108		175
反り	mm	<0.1	<0.1	<0.1		12.6
中心線平均粗さ	nm	20	766	588		1520

(\*1): 板状に分散しなかったため、分散粒子の長径／短径の平均値とした。

(\*2): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の平均値とした。

(\*3): 板状に分散しなかったため、分散粒子の短径の最大値とした。

## 【0 1 0 0】

## 【発明の効果】

以上、詳述したように、膨潤性層状ケイ酸塩の単位層同士を分離劈開して、1つの膨潤性層状ケイ酸塩の凝集粒子を、非常に多数の極微小な薄板状の層に細分化し、熱可塑性ポリエステル樹脂およびポリカーボネート樹脂を含む樹脂組成物において、均一分散させることによって、樹脂組成物の表面性や寸法精度を損なうことなく、機械的特性や耐熱性を改善することができる。

## 【0 1 0 1】

本発明では、表面処理剤や膨潤剤等で膨潤性層状ケイ酸塩を処理する必要がないため、それら表面処理剤や膨潤剤等による樹脂の劣化、着色、熱安定性の低下等の悪影響がないという別の特長もある。

【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 樹脂組成物の表面性や寸法精度を損なうことなく、機械的特性や耐熱性を改善すること。

【解決手段】 熱可塑性ポリエステル樹脂、ポリカーボネート樹脂、および膨潤性層状ケイ酸塩を含有する熱可塑性樹脂組成物であって、樹脂組成物中に含有される膨潤性層状ケイ酸塩のうち等価面積円直径〔D〕が3 0 0 0 Å以下である膨潤性層状ケイ酸塩の比率が2 0 %以上である、熱可塑性樹脂組成物。

【選択図】 なし

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 0 9 4 1]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 2 7 日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府大阪市北区中之島 3 丁目 2 番 4 号  
氏 名 鐘淵化学工業株式会社